

E 5501-01

PRODUCTION OF NEW 3-METHYLTETRAHYDROFURAN

Patent Number: JP8291157

Publication date: 1996-11-05

Inventor(s): ABE TAKAFUMI; TAKEMOTO MASANORI; TANAKA FUMIO

Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

Requested Patent: ☐ JP8291157

Application Number: JP19950101106 19950425

Priority Number(s):

IPC Classification: C07D307/06

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce 3-methyltetrahydrofuran in high yield by using inexpensively mass-produced compounds as starting substances.

CONSTITUTION: The production process comprises the first step whereby methyl 3-cyanoisobutyrate is formed from hydrogen cyanide and methyl methacrylate, the second step whereby methyl 3-cyanoisobutyrate is hydrated to give methyl 3-carbamoylisobutyrate, the third step whereby a methylsuccinate ester and formamide are obtained from methyl 3-carbamoylisobutyrate and a formate ester, the fourth step whereby the methylsuccinate ester is catalytically hydrogenated to give 3-methyltetrahydrofuran and the fifth (final) step whereby the formamide formed in the third step is decomposed into ammonia and carbon monoxide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-291157

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 5 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

C 0 7 D 307/06

C 0 7 D 307/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平7-101106

(22) 出願日

平成 7 年 (1995) 4 月 25 日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 阿部 崇文

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 竹本 真規

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 田中 文生

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(54) 【発明の名称】 新規な 3-メチルテトラヒドロフランの製法

(57) 【要約】

【目的】 大量にしかも安価につくられている原料から、高収率で 3-メチルテトラヒドロフランを製造する方法を提供する。

【構成】 青酸とメタクリル酸メチルから 3-シアノイソ酪酸メチルを製造する第一工程、3-シアノイソ酪酸メチルを水和して 3-カルバモイルイソ酪酸メチルを製造する第二工程、3-カルバモイルイソ酪酸メチルとギ酸エステルよりメチルコハク酸エステルとホルムアミドを製造する第三工程、メチルコハク酸エステルを接触水素化して 3-メチルテトラヒドロフランを製造する第四工程、及び第三工程で得られたホルムアミドをアンモニアと一酸化炭素に分解する第五工程よりなる 3-メチルテトラヒドロフランの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 青酸とメタクリル酸メチルから 3-シアノイソ酪酸メチルを製造する第一工程、(2) 第一工程で得られた 3-シアノイソ酪酸メチルを水和して 3-カルバモイルイソ酪酸メチルを製造する第二工程、(3) 第二工程で得られた 3-カルバモイルイソ酪酸メチルとギ酸エステルよりメチルコハク酸エステルとホルムアミドを製造する第三工程、(4) 第三工程で得られたメチルコハク酸エステルを接触水素化して 3-メチルテトラヒドロフランを製造する第四工程、及び(5) 第三工程で得られたホルムアミドをアンモニアと一酸化炭素に分解する第五工程よりなる 3-メチルテトラヒドロフランの製造法。

【請求項 2】 第三工程に於いてギ酸エステルがギ酸メチルである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 第三工程に於いてギ酸メチルの代わりにメタノールと一酸化炭素を用いる請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 第五工程において回収されるアンモニアを用いて、炭化水素と空気によるアンモニ酸化法にて青酸を合成し、第一工程に循環使用する請求項 1、2 または 3 記載の方法。

【請求項 5】 第五工程において回収される一酸化炭素を用いて、メタノールのカルボニル化を行いギ酸メチルを合成し、第三工程に循環使用する請求項 1、2 または 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は 3-メチルテトラヒドロフランの新規製造方法に関する。3-メチルテトラヒドロフランはスパンデックスファイバーの原料であるポリエーテルグリコールのコモノマーとして利用される。

【0002】

【従来の技術】 3-メチルテトラヒドロフランは種々の方法により製造可能である。特開昭 63-218669 号によれば 3-メチルテトラヒドロフランは、クエン酸の水素添加により 3-及び 4-メチルブチロラクトンと共に生成するがその選択率は約 70% である。米国特許第 3956318 号によれば液相、プロトン酸の存在下エポキシドを接触水素化すると生成するがその原料エポキシドは高価である。特開平 2-62835 号によればアルデヒドの存在下 4-ヒドロキシブチルアルデヒドまたは 2-ヒドロキシテトラヒドロフランの接触水素化で得られるジオールを環化すると生成するがその原料も高価であり、テトラヒドロフランの副生を伴う。またメチルマレイン酸またはメチルコハク酸の水素化による方法(特開昭 49-9463)も開示されているが、出発原料の入手が困難であるばかりでなく水素化条件も過酷であり工業的実施が困難なことは明白である。

【0003】 特開昭 48-22405 号によれば 1, 4-ブテンジオールをヒドロホルミル化し、触媒分離後そ

のヒドロホルミル化された生成物(2-ホルミル-1, 4-ブタンジオールと推定される)の水溶液を接触水素化し得られた 2-メチル-1, 4-ブタンジオールを環化し 3-メチルテトラヒドロフランを得ている。また特開平 5-117258 号及び特公平 4-55179 号によればアルデヒドの存在下 1, 4-ブテンジオールまたは 1, 4-ブテンジオールの接触水素化で得られたジオールを環化し 3-メチルテトラヒドロフランを得ている。しかしこれらの方法で原料となる 1, 4-ブテンジオール及び 1, 4-ブテンジオールはアセチレンから得られる物であるため高価であり、またこれらの方法ではテトラヒドロフランの副生を伴う。

【0004】 特開平 6-219981 号によればイタコン酸、3-ホルミル-2-メチル-プロピオン酸又はこれらのエステルを接触水素化すると 2-メチル-1, 4-ブタンジオールと共に生成するがその原料イタコン酸及び 3-ホルミル-2-メチル-プロピオン酸は高価である。以上既往の製造方法は原料が高価であるとか、3-メチルテトラヒドロフランへの選択性が低い等、工業的に満足すべき物ではない。

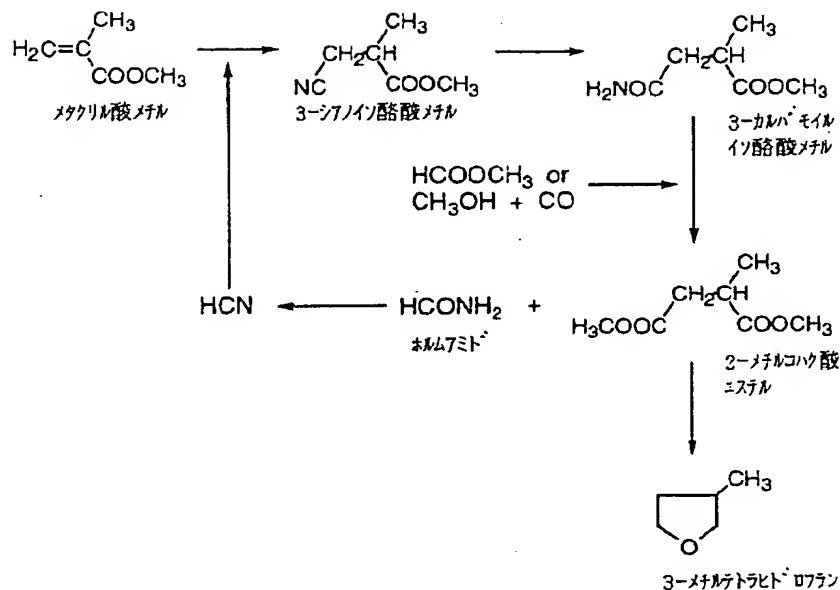
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は前記の欠点を有しない安価な原料を用い、選択性の高い 3-メチルテトラヒドロフランの製造方法を提供する事である。本目的のために(1) 青酸とメタクリル酸メチルから 3-シアノイソ酪酸メチルを製造する第一の工程、(2) 前記工程で得られた 3-シアノイソ酪酸メチルを水及び硫酸と反応、ついで同反応生成物をアルコールと反応させメチルコハク酸エステルを製造する第二の工程、(3) 前記工程で得られたメチルコハク酸エステルを接触水素化して 3-メチルテトラヒドロフランを製造する第三の工程よりなる 3-メチルテトラヒドロフランの製造方法について検討を行ってきた。しかしながらこの方法では大量のアンモニウム塩の副生を伴い、この処理が 3-メチルテトラヒドロフランの製造コストを圧迫するという欠点がある。

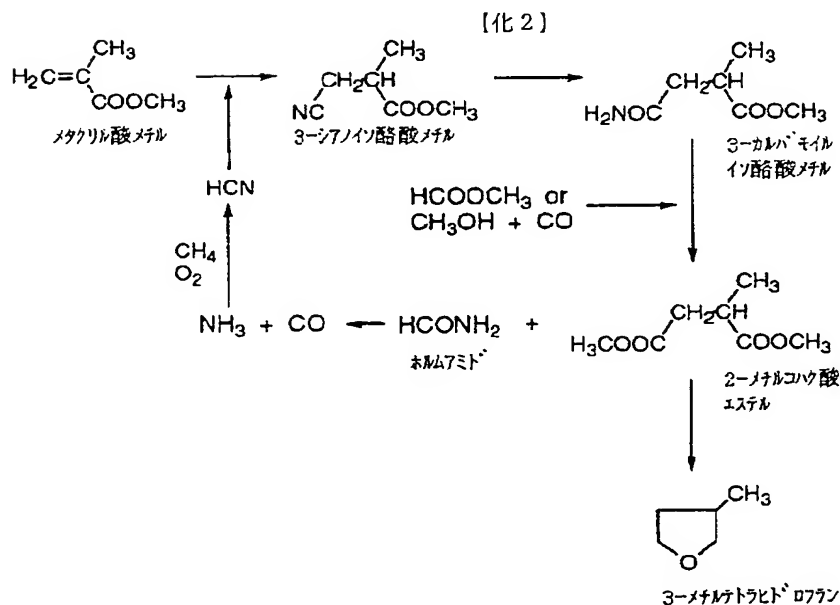
【0006】 前記目的を達成するため本発明者は鋭意検討した結果、先に化 1 のルートによる製造方法を見だし出願した(特願平 7-22807 号)。本発明は化 1 に示す先願の方法を更に発展された物であり化 2 に示すルートによる 3-メチルテトラヒドロフランの製造方法である。化 1 に示すホルムアミドの脱水による青酸製造は 450-600℃ の高温気相下で行われるため、ホルムアミドの高温下での蒸発を要する。しかしこの蒸発に際してはホルムアミドのタール化や重合物の生成を伴い、長期の安定した運転が通常困難であり、これを避けるために高価な設備を必要とする。

【0007】

【化 1】



[0008]



【0009】これに対し、化2に示すホルムアミドのアンモニアと一酸化炭素への分解は高温を要せず300℃以下で実施でき、特に液相反応で触媒存在下にて行えば200℃以下でも反応が進行するため、ホルムアミドのタール化や重合物の生成もなく安価な装置を用いて長期の安定した運転ができる。即ち本発明は化1に示す様に第三工程で生成するホルムアミドを脱水して青酸にし反応系に循環使用する替わりに化2に示す様にホルムアミドをアンモニアと一酸化炭素に一旦分解して利用するのである。

【0010】ここで回収されたアンモニアは従来の青酸製造法をそのまま利用して青酸に変換し、反応系に循環使用される。即ち従来の工業的な青酸製造法、例えばAndrussov法によりアンモニアとメタン、空気から青酸が合成される。またここで回収される一酸化炭素はそのま

まメタノールと共に反応系に循環使用しても良いし、予めメタノールと反応させてギ酸メチルとし、反応系に循環使用する事も出来る。以下に本発明の方法について詳細に説明する。

40 【0011】本発明に於ける青酸とメタクリル酸メチルから3-シアノイソ酪酸メチルを製造する第一工程は公知の方法で実施されるもので低級アルキル置換ピロリドン或いはジメチルスルホキシド溶媒のもとアルカリ金属シアン化合物を触媒として40-130℃前後で行われ

45 れる。

【0012】本発明に於ける3-カルバモイルイソ酪酸メチルの製造(第2工程)は3-シアノイソ酪酸メチルと水の混合物を触媒存在下において接触反応させる事により実施される。触媒としてはニトリル類の水和反応に有効な触媒が適用可能であり硫酸等の強酸も使用される

が、処理も含めた経済的観点から金属触媒あるいは金属酸化物触媒などが望ましい。具体的にはマンガン、銅、ニッケル或いはそれらの酸化物が有効であり、特にマンガンの酸化物が好ましい。水に対する 3-シアノイソ酪酸メチルの仕込重量比は 2 対 98-98 対 2 が適切な範囲である。又この系には 3-シアノイソ酪酸メチルの原料であるメタクリル酸メチルやアルコール、アセトン等のケトン類などを溶媒として共存させる事も可能である。酸化マンガンを触媒とする時には反応温度 20-150℃ が好ましい範囲であり、30-100℃ が特に好ましい。反応時間は 0.3-6 時間が好ましく特に 0.5-4 時間が好適である。反応は回分式あるいは連続式何れの方式にても実施できる。本反応液からは常法により水及び溶媒等を留去すれば 3-カルバモイルイソ酪酸メチルが得られる。

【0013】本発明に於ける 3-カルバモイルイソ酪酸メチルとギ酸エステルとの反応によるメチルコハク酸エステルとホルムアミドの製造（第 3 工程）は 3-カルバモイルイソ酪酸メチルとギ酸エステルとの混合物を無触媒下、加熱する方法でも可能ではあるが、溶媒及び触媒の存在下にて実施するのが効果的である。ギ酸エステルとしてはギ酸メチルを用いる時にはギ酸メチルに代えてメタノールと一酸化炭素を使用できる。この反応は平衡反応であり、メチルコハク酸エステルの収率はギ酸エステルに対する 3-カルバモイルイソ酪酸メチルの仕込モル比に左右され、仕込のギ酸エステル/3-カルバモイルイソ酪酸メチル（モル比）は 1-10 が好ましく、特に 2-6 が好適である。溶媒の添加は 3-カルバモイルイソ酪酸メチルの溶解性を高め、かつ反応の選択性を高める効果がある。使用される溶媒としてはギ酸エステルのエステル基に対応するアルコールが好ましく、3-カルバモイルイソ酪酸メチルに対するアルコールの仕込モル比は 1-10 が好ましく、特に 2-6 が好適である。本反応に対する触媒としてはアルカリ金属アルコラート、アルカリ土類金属の酸化物及び強塩基性イオン交換樹脂が極めて優れている。アルカリ金属アルコラートはリチウム、ナトリウム及びカリウム金属と低級アルコールより合成され、具体的にはナトリウム及びカリウムのメチラート、エチラート或いはブチラート等が挙げられる。またアルカリ土類金属の酸化物としては酸化マグネシウム、酸化カルシウム及び酸化バリウム等が挙げられる。アルカリ金属アルコラート、アルカリ土類金属の酸化物または強塩基性イオン交換樹脂を触媒とする時は反応温度 20-80℃、反応時間 0.5-6 時間において 3-カルバモイルイソ酪酸メチル 1 モルに対する触媒使用量は 0.001-0.30 モルが適当である。本工程における反応生成物は蒸留等の操作により分離回収し、未反応物は原料系に戻される。

【0014】メチルコハク酸エステルと同時に生成するホルムアミドについては以下の方法により容易にアンモ

ニアと一酸化炭素に分解される（第 5 工程）。即ち本分解反応は無触媒あるいは塩基性触媒の存在下気相又は液相にてホルムアミドを加熱する事により行われるが、青酸の副生を抑える為に 300℃ 以下で実施する事が好ましい。触媒としては活性炭、カセイソーダ、青化ソーダ、金属アルコラート等が有効である。好適な反応例を挙げると触媒の存在下、液相においてホルムアミドを 120-220℃ に加熱し、攪拌下生成ガスを反応系より抜きながら分解反応を行う。生成するアンモニア、一酸化炭素の混合ガスは加圧冷却又は吸収によりアンモニアを分離すれば、それぞれ純度の高いアンモニア、一酸化炭素として回収される。回収されたアンモニアは工業的に公知の方法で再び青酸となし、本反応の第 1 工程へ循環使用される。回収アンモニアから青酸を得る方法としてメタンを利用する場合にはアンモ酸化法の Andrussov 法、又は酸素の存在しない Degussa 法等がある。又高級アルカンを原料として利用する場合には Shawinigen 法がある。又回収アンモニアを Sohio 法のプロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリル製造プラントに供給し副生青酸を得ることも出来る。

【0015】本発明に於けるメチルコハク酸エステルの水素化（第 4 工程）はバッチ形式によっても行い得るが、さらに好ましくは固定床触媒を用いた灌液形式の反応を行うのが良く、その際のエステルの単位時間当り供給量は重量で使用触媒量の 0.05-1.0 程度である。本接触水素化反応の条件は原料エステル及び触媒の種類によっても変わるが一般的に 100-300℃ の温度で 20 Kg/cm²（ゲージ圧）以上の圧力下で実施される。本反応に用いる水素ガスは必ずしも高純度である必要はなく、接触水素化反応に悪影響を与えない窒素、メタン等のイナート分を含む物でも良い。本水素化反応に用いる触媒は主成分として銅、または周期律表第 7a 及び 8 族に属する元素を含有する。更に詳しくは銅、コバルト、ニッケル、鉄、レニウム、パラジウム、ルテニウム、白金、ロジウムが本反応の触媒主成分として有効である。また助触媒成分としてはクロム、モリブデン、マンガン、バリウム、マグネシウム及び珪素、アルミニウムを含有する固体酸成分等が有効である。本反応の触媒として特に好適な物は銅を主成分とした一般に銅-クロマイトと称する物でありマンガン、バリウム等を助触媒として含有したものである。本反応の触媒として特に好適な銅-クロマイトを用いた場合、反応温度は 150-280℃、また反応圧力は 50-200 Kg/cm²（ゲージ圧）の範囲が好適である。

【0016】本反応に好適な銅-クロム-バリウム或はマンガン触媒は、例えば次のような方法で調製される。

（1）固体状の酸化第二銅（CuO）、酸化第二クロム（Cr₂O₃）及び二酸化マンガ（MnO₂）或は酸化バリウム（BaO）を取り、更に滑材としてグラファイト等を添加して良く混合した後、一般的な方法で成形し、高温焼成後成形物

を破碎して適当な大きさにし使用する。

(2) 重クロム酸アンモニウムを溶かした水溶液にアンモニア水を加え、この水溶液に別途調製した硝酸第二銅(または硫酸第二銅等)と硝酸マンガ(または硫酸マンガ等)或は硝酸バリウムを溶かした水溶液を攪拌しながら滴下する。生成する沈澱を水洗・乾燥後、例えば空気中で350℃付近の温度で焼成する。この様にして得た粉末状の焼成物をそのまま反応に用いることもできるが、この焼成物に適当な粘結剤や滑剤を加えて十分に混合した後成形して使用することもできる。銅-クロム-バリウム或はマンガ触媒に含まれる各成分の重量比はCuO、Cr₂O₃、MnO₂或はBaOの比率に換算してそれぞれ20-85:15-75:1-15の範囲内にあることが好ましい。触媒の形態としては粉末状またはタブレット状等何れのものでも良く、その使用形態に一番あったものが使用される。これらの触媒は使用する前に例えば水素雰囲気中で200℃付近で処理される等の適当な活性化処理をした後で反応に供せられる。使用する水素量はエステル1モル当たり4モル以上、好ましくは6-60モルが適当である。また本反応は溶媒を用いなくとも実施できるが、好ましくは溶媒を使用する。本反応に悪影響を与えない物はいずれも溶媒として使用できる。アルコール類、炭化水素類が例示される。本発明による接触水素化反応液は通常蒸留にかけられ、製品の3-メチルテトラヒドロフラン分離する。

【0017】

【実施例】 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

実施例 1

(1) 第一工程(青酸とメタクリル酸メチルからの3-シアノイソ酪酸メチルの合成)

攪拌機、温度計、滴下ロート2本を備えた内容積500mlのフラスコにN-メチルピロリドン203g、シアニ化カリウム1.35gを仕込み、フラスコ内の温度を120℃に保ちながら青酸40gとメタクリル酸メチル163gを4時間かけて滴下する。滴下終了後120℃に2時間保ち反応を完結させた結果、メタクリル酸メチルの転化率は88.3%、反応したメタクリル酸メチルに対して98.1%選択率で3-シアノイソ酪酸メチルが生成していた。フラスコを減圧系につなぎ未反応のメタクリル酸メチルを回収後、3-シアノイソ酪酸メチル165gを得た。中間留分を含めて3-シアノイソ酪酸メチルの回収率は定量的であった。

【0018】 (2) 第二工程(3-シアノイソ酪酸メチルの水和による3-カルバモイルイソ酪酸メチルの合成)

触媒調製: 攪拌機、還流冷却器、温度計を備えた内容積1Lのフラスコに過マンガ酸カリウム63.2gと水500gを仕込み、70℃に加熱攪拌する。これに硫酸

マンガ96.2gを溶解した水溶液240gと15%硫酸40gを添加し、70℃で3時間反応させた。内容物を冷却した後、沈澱をろ過し2.4Lの水で洗浄した。沈澱ケーキを60℃で一昼夜乾燥し、74gの活性二酸化マンガを取得し、下記の触媒とした。

水和反応: 攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた内容積500mlのフラスコに第一工程で得られた3-シアノイソ酪酸メチル80g、水250g、アセトン58g、触媒50gを仕込み、フラスコ内の温度を80℃に保ちながら3.5時間水和反応を行う。反応混合物を冷却後、ろ過により触媒を除去した炉液を分析した結果、3-シアノイソ酪酸メチルの転化率は90.7%となり、反応した3-シアノイソ酪酸メチルに対して98%選択率で3-カルバモイルイソ酪酸メチルが得られた。この炉液を減圧化に濃縮し、アセトンで再結晶する事により純度99.5%以上の3-カルバモイルイソ酪酸メチル73gを得た。

【0019】 (3) 第三工程(3-カルバモイルイソ酪酸メチルとギ酸メチルからのメチルコハク酸ジメチルとホルムアミドの合成)

攪拌機付きの内容積1Lのステンレス製オートクレーブに第二工程で得られた3-カルバモイルイソ酪酸メチル72.5g、ギ酸メチル180g、メタノール96g、ナトリウムメチラート1.1gを仕込み、60℃にて2時間加熱反応を行う。生成物を冷却後分析した結果、3-カルバモイルイソ酪酸メチルの転化率は83.2%となり、反応した3-カルバモイルイソ酪酸メチルに対して99.8%選択率でメチルコハク酸ジメチル及び98.4%選択率でホルムアミドが得られた。生成液中のナトリウムメチラートを硫酸で中和した後、常法により蒸留してギ酸メチル、メタノールを回収すると共に純度99%以上のメチルコハク酸ジメチル60g及び純度99%のホルムアミド16gを得た。中間留分を含めた回収率は定量的であった。

【0020】 (4) 第四工程(メチルコハク酸ジメチルの水素化)

市販の日産ガードラー社製G99C(重量組成 CuO 36%, Cr₂O₃ 32%, MnO₂ 4%, BaO 2.2% 形状 1/4インチ×1/4インチ ペレット)を1/8に分割し、内径15mm、長さ300mmの反応管に20.0g充填し(触媒層高97mm)通常の水素還元による活性化処理(1-10%水素含有の窒素気流中、200℃以下で還元する)を行った後反応に供した。反応温度230℃、反応圧力160Kg/cm²(ゲージ圧)、水素の供給量は反応管出口で10L/hrとし原料の30wt%メチルコハク酸ジメチルのブソイドクメン 溶液を5g/hrの速度(原料供給重量速度を触媒重量で割ったWHSVは0.075/hr)で反応管の上部から水素と共に供給した。得られた反応液を分析した結果、未反応メチルコハク酸ジメチルは認められ

ず 3-メチルテトラヒドロフランの収率は供給したメチルコハク酸ジメチルに対して 95.5%であった。

【0021】(5) 工程 5 (ホルムアミドのアンモニア、一酸化炭素への分解)

攪拌機及び還流冷却器付きの 300ml の 4 首丸底フラスコにホルムアミド 180g と触媒としての酸化カルシウム 1g を仕込み、攪拌しながらマントルヒーターで 150℃ に加熱した。発生するガスのミストをブライン還流冷却器にて落とし、アンモニアガスは硫酸水溶液のトラップにて吸収させて中和滴定により測定し、一酸化炭素はガスメーター、ガスクロ分析で測定した。その結果アンモニア収率 94%、一酸化炭素収率 89% を得た。

【0022】実施例 2

原料のギ酸メチルをギ酸エチルに代えた以外は実施例 1 の第三工程と同様に反応させた。その結果 3-カルバモイルイソ酪酸メチルの転化率は 83.7% となり、反応した 3-カルバモイルイソ酪酸メチルに対して 99.8% 選択率でメチルコハク酸ジメチル及び 98.6% 選択率でホルムアミドが得られた。

【0023】実施例 3

実施例 1 の第三工程でギ酸メチル 180g、メタノール 96g の代わりにメタノール 200g を仕込、さらに一酸化炭素を 40Kg/cm² (ゲージ圧) となるよう圧入し加熱攪拌して反応させた。オートクレーブ内の温度が 60℃ に達したなら反応圧力を 40Kg/cm² (ゲージ圧) に維持するように一酸化炭素を供給し 3 時間反応を続けた。その後オートクレーブを冷却し、内圧を徐々に下げて常圧に戻し、生成物を取り出し分析する。その結果は 3-カルバモイルイソ酪酸メチルの転化率は 81.4% となり、反応した 3-カルバモイルイソ酪酸メチルに対して 95.7% 選択率でメチルコハク酸ジメチル及び 94.4% 選択率でホルムアミドが得られた。

【0024】

15 【発明の効果】本発明によれば各工程とも極めて高い選択率で進行し、メタクリル酸メチルとギ酸エステルを原料として高収率でまたアンモニウム塩のごとき不都合な副生成物もなく 3-メチルテトラヒドロフランが製造されるので、本発明は工業的に極めて高い価値を持つ。